

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/014550 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/00Rostock (DE). ZAPF, Alexander [DE/DE]; Stettiner Str.
2 a, 83024 Rosenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008780

(74) Anwalt: VOSSIUS & PARTNER; Siebertsrasse 4, 81675
München (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2003 (07.08.2003)(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 079.0 7. August 2002 (07.08.2002) DE
103 08 905.5 28. Februar 2003 (28.02.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): UMICORE AG & Co. KG [DE/DE]; Rodenbacher
Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARCH, Ralf
[DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Strasse 24, 63801 Kleinostheim
(DE). BRIEL, Oliver [DE/DE]; Geleitstrasse 81, 63067
Offenbach (DE). KAYSER, Bernd [DE/DE]; Willigis-
strasse 4, 63739 Aschaffenburg (DE). BELER, Matthias
[DE/DE]; Kliffstrasse 11, 18211 Ostseebad Nienhagen
(DE). SELVAKUMAR, Kumaravel [IN/IN]; 2015
Km Hosur Road, 561229 Electronic City B. Lore (IN).
FRISCH, Anja [DE/DE]; Altschmiedstrasse 2, 18055(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: NOVEL NICKEL-CARBENE, PALLADIUM-CARBENE AND PLATINUM-CARBENE COMPLEXES, THEIR PRO-
DUCTION AND USE IN CATALYTIC REACTIONS(54) Bezeichnung: NEUE NICKEL-, PALLADIUM- UND PLATIN-CARBENKOMPLEXE, IHRE HERSTELLUNG UND VER-
WENDUNG IN KATALYTISCHEN REAKTIONEN(57) Abstract: The invention relates to novel monocarbene complexes of nickel, palladium or platinum containing electron-deficient
olefin ligands, to their production and to the use thereof in the homogeneous catalysis of organic reactions.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue monocarbenkomplexe von Nickel, Palladium oder Platin mit elektronenarmen
olefinliganden, ihre Herstellung sowie ihre verwendung in der homogenen Katalyse organischer Reaktionen.

WO 2004/014550 A2

Neue Nickel-, Palladium- und Platin-Carbenkomplexe, ihre Herstellung und Verwendung in katalytischen Reaktionen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nickel-, Palladium- und Platin-Carbenkomplexe, ihre Herstellung und Verwendung in katalytischen Reaktionen.

Mehr als 80% der industriell produzierten Chemikalien werden durch
10 katalytische Prozesse hergestellt. Katalytische Prozesse sind i. a. ökonomischer und umweltfreundlicher als entsprechende stöchiometrische organische Reaktionen. Als homogene Katalysatoren werden dabei neben Säuren und Basen insbesondere Komplexverbindungen der Edelmetalle eingesetzt. Auch Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe finden als homogene
15 Katalysatoren in zahlreichen industriellen Prozessen und in der organischen Synthese im Labormaßstab Verwendung. Ein wichtiges Beispiel ist die Veredelung von Aryl-X-Verbindungen ($X = \text{Halogen, OTf, N}_2^+, \text{OMs, C(O)Cl}$ etc.). Insbesondere Brom- und Chloraromaten sind vielfältig nutzbare Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z.B. als Vorprodukte für die
20 Herstellung von Agrointermediaten, Pharmazeutika, Farbstoffen, Werkstoffen etc. Daneben sind Nickel- und Palladiumkatalysatoren häufig angewandte Katalysatoren zur Funktionalisierung von Halogenaromaten oder Vinylhalogeniden zu aromatischen Olefinen bzw. Dienen (Heck-Reaktion, Stille-Reaktion), Biarylen (Suzuki-Reaktion, Stille-Reaktion, Kumada-Reaktion, Negishi-Reaktion), Alkinen (Sonogashira-Reaktion), Carbonsäurederivaten
25 (Heck-Carbonylierung), Aminen (Buchwald-Hartwig-Reaktion).

Die für Olefinierungen, Alkinylierungen, Carbonylierungen, Arylierungen, Aminierungen und ähnliche Reaktionen von Aryl-X-Verbindungen
30 beschriebenen Katalysatorsysteme weisen häufig nur mit nichtökonomischen Ausgangsmaterialien wie Iodaromaten und aktivierten Bromaromaten befriedigende katalytische Wechselzahlen (turnover number = TON) auf.

Dagegen müssen bei deaktivierten Bromaromaten und insbesondere bei Chloraromaten generell große Mengen an Katalysator zugesetzt werden, um technisch nutzbare Ausbeuten (> 90%) zu erzielen. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsgemische ist zudem kein einfaches Katalysatorrecycling möglich, so dass auch die Rückführung des Katalysators hohe Kosten verursacht, die in der Regel einer technischen Realisierung entgegenstehen. Darüber hinaus ist es besonders bei der Herstellung von Wirkstoffen bzw. Wirkstoffvorprodukten unerwünscht, mit großen Mengen an Katalysator zu arbeiten, da diesem Fall die Gefahr besteht, dass Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben. Neuere Katalysatorsysteme basieren auf cyclopalladierten Phosphanen (W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844) oder Gemischen von sterisch anspruchsvollen Arylphosphanen (J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2413) bzw. Tri-tert. butylphosphan (A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3387) mit Palladiumsalzen oder Palladiumkomplexen.

Kostengünstige Chloraromaten sind jedoch auch mit solchen Katalysatoren nicht immer technisch befriedigend mittels oben beschriebener Reaktionen zu derivatisieren. Die Katalysatorproduktivitäten (ausgedrückt als TON) liegen für die genannten Reaktionen typischerweise unter 10.000, und die Katalysatoraktivitäten (turnover frequency = TOF) bei unter 1.000 h⁻¹. Somit müssen für das Erreichen von hohen Ausbeuten vergleichsweise hohe Mengen des teuren Katalysators eingesetzt werden. Daher sind trotz aller Weiterentwicklungen der Katalysatoren in den letzten Jahren bis dato nur wenige industrielle Umsetzungen der Arylierung, Carbonylierung, Olefinierung etc. von Chloraromaten bekannt geworden.

Ein wichtiges Beispiel für die industrielle Verwendung von Platinkatalysatoren ist die Hydrosilylierung, z.B. bei der Herstellung von Organosilanen oder bei der Vernetzung von Siliconkautschuk. Auch bei solchen Reaktionen ist natürlich die

Produktivität und die Reaktivität des Katalysators ein erheblicher Faktor für dessen industrielle Anwendbarkeit.

Die aktiven Palladiumkatalysatoren, die gewöhnlich im Rahmen der Aktivierung
5 und weiteren Veredelung von Aryl-X-Verbindungen verwendet werden, sind
Palladium(0)-Komplexe. Ähnlich verhält sich die Situation bei
Nickelkatalysatoren. Platinkatalysatoren, die bei der Hydrosilylierung eingesetzt
werden, sind sowohl Platin(IV), Platin(II) als auch Platin(0)-Komplexe, wobei
insbesondere die Platin(0)-Komplexe eine hohe Aktivität besitzen und weite
10 Verbreitung gefunden haben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Nickel-,
Palladium- und Platin-Komplexe bereitzustellen, die auch bei Reaktionen
technischen Maßstabs direkt als Katalysatoren eingesetzt werden können.
15 Dabei sollen die erfindungsgemäßen Komplexe aufgrund ihrer Struktur aktive
und produktive Katalysatorsysteme liefern, die über einen möglichst breiten
Temperatur- und Druckbereich stabil sind. Die Komplexe sollen weiter mit
vertretbarem Aufwand aus verfügbaren Ausgangsverbindungen herzustellen
sein und in ihrer Handhabung keine Probleme bereiten, die ihrem Einsatz in
20 industriellen Verfahren entgegenstehen könnten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch neue Nickel-, Palladium-
und Platin-Komplexe der Formel (I),

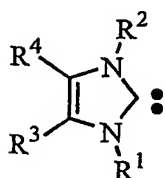


wobei

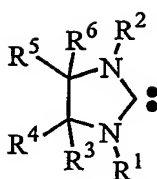
M für ein Nickel-, Palladium- oder Platinatom,

L¹ für einen Liganden mit mindestens einer elektronenarmen olefinischen
30 Doppelbindung und

L² für einen monodentaten Carbenliganden der Formel (II) oder (III) steht,



(II)



(III)

in denen

- 5 R¹ und R² unabhängig voneinander einen Alkylrest einschließlich eines Cycloalkylrestes, einen Arylrest oder Heteroarylrest darstellen, die gegebenenfalls substituiert sein können,
- und die Reste R³ bis R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem
 - 10 Wasserstoff- oder Halogenatom, -NO₂, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -SO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -SO-(C₁-C₈)Alkyl, -NH-(C₁-C₈)Alkyl, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -NHCO-(C₁-C₄)Alkyl, -CF₃, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -CONH₂, -CO-(C₁-C₈)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -CH=CH-CO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -CH=CHCO₂H, -PO(Phenyl)₂, -PO((C₁-C₈)Alkyl)₂, einem gegebenenfalls
 - 15 substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, oder einem gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, oder mindestens zwei der Reste R³ bis R⁶ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Ring bilden.
 - 20 Soweit nicht gesondert angegeben, umfasst ein Alkylrest im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, tert-Butyl- oder Hexylgruppe. Er kann linear oder verzweigt sein oder eine cyclische Struktur, insbesondere eine
 - 25 cyclische Struktur mit C₃-C₁₈, bevorzugt C₅-C₁₀, wie z.B. einen Cyclohexyl- oder Adamantylrest, bilden. Ein substituiertes Alkylrest trägt einen oder mehrere Substituenten, die unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt werden aus -O-(C₁-C₈)Alkyl, -O-CO-(C₁-C₈)Alkyl, -OPhenyl, -Phenyl, einem Halogenatom, -

OH, -NO₂, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -SO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -SO-(C₁-C₈)Alkyl, -NH₂, -NH-(C₁-C₈)Alkyl, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -NHCO-(C₁-C₄)Alkyl, -CF₃, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -CONH₂, -CO-(C₁-C₈)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -CH=CH-CO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -CH=CHCO₂H, -PO(Phenyl)₂ und -PO((C₁-C₈)Alkyl)₂.

Bevorzugt kann ein substituierter Alkylrest bis zu 8, besonders bevorzugt 1, 2, 3, 4 oder 5 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen.

Soweit nicht gesondert angegeben, umfasst ein Arylrest im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt 6 bis 14, besonders bevorzugt 6 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 6 Kohlenstoffatome, wie z.B. eine Phenyl-, Naphtyl oder eine Anthrylgruppe. Ein substituierter Arylrest trägt einen oder mehrere Substituenten, die unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt werden können aus -(C₁-C₈)Alkyl, -O-(C₁-C₈)Alkyl, -OCO-(C₁-C₈)Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -(C₆-C₁₄)Aryl, einem Halogenatom, -OH, -NO₂, -Si((C₁-C₈)Alkyl)₃, -CF₃, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -NH₂, -NH-(C₁-C₈)Alkyl, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -P((C₁-C₈)Alkyl)₂, -SO₃-(C₁-C₄)Alkyl, -SO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -SO-(C₁-C₈)Alkyl, -CF₃, -NHCO-(C₁-C₄)Alkyl, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -CONH₂, -CO-(C₁-C₈)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -COO-(C₆-C₁₀)Aryl, -CO-(C₆-C₁₀)Aryl, -CH=CH-CO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -CH=CHCO₂H, -P(Phenyl)₂, -P((C₁-C₈)Alkyl)₂, -PO(Phenyl)₂, -PO((C₁-C₄)Alkyl)₂, -PO₃H₂ und -PO(O-(C₁-C₈)Alkyl)₂.

Bevorzugt kann ein Arylrest bis zu 8, besonders bevorzugt 1, 2, 3, 4 oder 5 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen.

Soweit nicht gesondert angegeben, ist ein Heteroarylrest im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ein fünf-, sechs- oder siebengliedriger Ring der neben Kohlenstoff ein oder mehrere, beispielsweise 2 oder 3, Heteroatome umfasst, die vorzugsweise aus Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen ausgewählt sind, wie z.B. eine Pyrrolidinyl-, Imidazolidinyl-,

Pyrazolidinyl-, Piperidyl-, Tetrahydrofuryl-, Tetrahydropyryl- oder Piperazinylgruppe. Ein substituierter Heteroarylrest einen oder mehrere Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - (C₁-C₈)Alkyl, -O-(C₁-C₈)Alkyl, -OCO-(C₁-C₈)Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -(C₆-C₁₄)

5 Aryl, einem Halogenatom, -OH, -NO₂, -Si((C₁-C₈)Alkyl)₃, -CF₃, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -NH₂, -NH-(C₁-C₈)Alkyl, -N-((C₁-C₈)Alkyl)₂, -P((C₁-C₈)Alkyl)₂, -SO₃-(C₁-C₄)Alkyl, -SO₂-(C₁-C₆)Alkyl, -SO-(C₁-C₆)Alkyl, -CF₃, -NHCO-(C₁-C₄)Alkyl, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -CONH₂, -CO-(C₁-C₈)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -COO-(C₆-C₁₀)Aryl, -CO-(C₆-C₁₀)Aryl,

10 -CH=CH-CO₂-(C₁-C₈)Alkyl, -CH=CHCO₂H, -P(Phenyl)₂, -P((C₁-C₈)Alkyl)₂, -PO(Phenyl)₂, -PO((C₁-C₄)Alkyl)₂, -PO₃H₂ und -PO(O-(C₁-C₆)Alkyl)₂

Bevorzugt kann ein Heteroarylrest 1, 2, 3, 4 oder 5 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen. An den Heteroarylrest können auch weitere aromatische,

15 heteroaromatische oder/und aliphatische Ringe ankondensiert sein.

Als Halogenatome finden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt Chlor- oder Fluoratome Verwendung.

20 Bevorzugt als Reste R¹ und R² sind ein Alkylrest, einschließlich eines Cycloalkylrestes, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus -O-(C₁-C₈)Alkyl-, -O-CO-(C₁-C₈)Alkyl, -OPhenyl, -Phenyl, -Cl, -F, -OH, -CN, -COOH, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -CF₃, und -COO-(C₁-C₈)Alkyl, ein Arylrest, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren

25 Substituenten, ausgewählt aus -(C₁-C₈)Alkyl, -O-(C₁-C₈)Alkyl, -OCO-(C₁-C₈)Alkyl, -(C₆-C₁₄)Aryl, -Cl, -F, -OH, -CF₃, -CN, -COOH, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -P(Phenyl)₂, und -P((C₁-C₈)Alkyl)₂, und ein Heteroarylrest, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus -(C₁-C₈)Alkyl, -O-(C₁-C₈)Alkyl, -OCO-(C₁-C₈)Alkyl, -(C₆-C₁₄)Aryl, -Cl, -F, -

30 OH, -CF₃, -CN, -COOH, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -P(Phenyl)₂, und -P((C₁-C₈)Alkyl)₂.

Besonders bevorzugt sind als Reste R^1 und R^2 ein Alkylrest, einschließlich eines Cycloalkylrestes, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Phenylgruppen und ein Arylrest, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Alkylresten.

Weiter bevorzugt sind als Reste R^1 und R^2 sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie Cycloalkylreste oder Arylreste, wobei als Arylreste besonders bevorzugt Phenylreste verwendet werden, die einen, zwei oder drei Substituenten z.B. in ortho- und oder para-Stellung tragen. Insbesondere bevorzugt als Reste R^1 und R^2 sind 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,6-Dimethylphenyl-, 1-Adamantyl-, tert-Butyl-, Cyclohexyl, o-Tolyl, 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl, und 2,6-Diisopropylphenylgruppen.

Bevorzugte Reste R^3 bis R^6 werden unabhängig voneinander ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, -F, -Cl, -CN, -COOH, -SO₃H, -NH-(C₁-C₈)Alkyl, -N((C₁-C₈)Alkyl)₂, -NHCO-(C₁-C₄)Alkyl, -CF₃, -COO-(C₁-C₈)Alkyl, -CO-(C₁-C₈)Alkyl-, -PO(Phenyl)₂, -PO((C₁-C₈)Alkyl)₂, einem gegebenenfalls substituierten (C₁-C₈)-Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten (C₆-C₁₄)-Arylrest, und einem gegebenenfalls substituierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heteroarylrest, oder mindestens zwei der Reste R^3 bis R^6 bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 4-12-gliedrigen, bevorzugt einen fünf- sechs- oder siebengliedrigen Ring. Besonders bevorzugt sind als Reste R^3 bis R^6 ein Wasserstoffatom und/oder ein Alkylrest, insbesondere eine Methyl- oder Ethylgruppe. Beispielsweise können im Falle einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Carbenliganden der Formel (II) R^3 und R^4 identisch sein und Wasserstoffatome oder Alkylreste darstellen. Im Falle einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Carbenliganden der Formel (III) bilden jeweils R^4 und R^5 bzw. R^3 und R^6 identische Paare, unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoffatomen und Alkylresten.

Im Fall der Reste R^3 bis R^6 werden besonders bevorzugte Substituenten des Alkylrests ausgewählt aus -O-(C₁-C₈)-Alkyl, -O-CO-(C₁-C₈)-Alkyl-(C₁-C₈), -O-Phenyl, -Phenyl, -F, -Cl, -OH, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -NH₂, -NH-(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -NHCO-(C₁-C₄)-Alkyl, -CF₃, -COO-(C₁-C₈)-Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)-Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -PO(Phenyl)₂, und -PO((C₁-C₈)-Alkyl)₂. Besonders bevorzugte Substituenten des Arylrests werden ausgewählt aus -(C₁-C₈)-Alkyl, -O-(C₁-C₈)-Alkyl, -(C₆-C₁₀)-Aryl, -OCO-(C₁-C₈)-Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -CN, -COOH, -SO₃H, -NH₂, -NH-(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -NHCO-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO-(C₁-C₈)-Alkyl, -CONH₂, -CO-(C₁-C₈)-Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)-Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -COO-(C₆-C₁₀)-Aryl, -CO-(C₆-C₁₀)-Aryl, -P(Phenyl)₂, -P((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -PO(Phenyl)₂, -PO((C₁-C₄)-Alkyl)₂, -PO₃H₂, und -PO(-O-(C₁-C₆)-Alkyl)₂. Besonders bevorzugte Substituenten des Heteroarylrests werden unabhängig voneinander ausgewählt aus -(C₁-C₈)-Alkyl, -O-(C₁-C₈)-Alkyl, -OCO-(C₁-C₈)-Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -CN, -COOH, -SO₃H, -NH₂, -NH-(C₁-C₈)-Alkyl, -N((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -NHCO-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO-(C₁-C₈)-Alkyl, -CONH₂, -CO-(C₁-C₈)-Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO-(C₆-C₁₀)-Aryl, -CO-(C₆-C₁₀)-Aryl, -P(Phenyl)₂, -P((C₁-C₈)-Alkyl)₂, -PO(Phenyl)₂, -PO((C₁-C₄)-Alkyl)₂, -PO₃H₂, und -PO(-O-(C₁-C₆)-Alkyl)₂.

20

Als Liganden L^2 sind folgende Carbene besonders bevorzugt: 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-imidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-

30

methyphenyl)- 4,5-dihydro imidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)- 4,5-dihydro imidazolin-yliden.

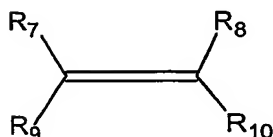
Als Zentralmetall ist in den erfindungsgemäßen Komplexen ein Metall der Oxidationsstufe 0 bevorzugt. Insbesondere ist Palladium bevorzugt.

Als Ligand mit mindestens einer elektronenarmen olefinischen Doppelbindung L^1 kommen elektronenarme Olefine zum Einsatz, die an der Doppelbindung elektronenziehende Substituenten tragen. Allgemein eignen sich hierfür Substituenten, deren Elektronegativität größer als die eines Wasserstoffsubstituenten ist. Verbindungen der Formel L^1 können an der Doppelbindung einen, zwei, drei oder vier dieser elektronenziehenden Substituenten tragen. Bevorzugt werden als elektronenziehende Substituenten Cyanogruppen oder Carbonylreste, wie z.B. Aldehydgruppen, Ketylreste, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureesterreste, Carbonsäureamidreste, oder N-substituierte Carbonsäureamidreste, verwendet.

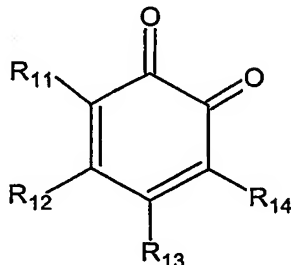
Verbindungen der Formel L^1 können eine oder mehrere, bevorzugt eine oder zwei elektronenarme olefinische Doppelbindungen aufweisen. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, die neben der oder den elektronenarmen olefinischen Doppelbindungen keine weiteren olefinischen Doppelbindungen enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, die mit genau einer elektronenarmen Doppelbindung am zentralen Metallatom koordinieren. Dabei kann es sich zum Beispiel um Verbindungen handeln, die genau eine Doppelbindung aufweisen, oder aber um Verbindungen deren Struktur, z.B. aufgrund sterischer oder konformativer Hinderung, keine gleichzeitige Koordination von mehr als einer Doppelbindung am gleichen Metallatom erlaubt. Letzteres ist z.B. bei Chinonen der Fall, bei denen es sich damit um eine bevorzugte Ausführungsform der Liganden L^1 handelt.

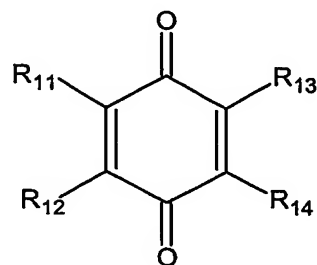
Besonders bevorzugte Liganden L^1 im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden durch die nachfolgenden Formeln (IV), (V) und (VI) dargestellt.



(IV)



(V)



(VI)

In Formel (IV) ist R^7 ausgewählt aus $-\text{CN}$, $-\text{COH}$, $-\text{COR}^{15}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^{15}$, $-\text{CONHR}^{15}$, und $-\text{CONR}^{15}\text{R}^{16}$, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkylrest oder $\text{C}_2\text{-C}_8$ Alkenylrest darstellen und R^8 , R^9 und R^{10} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkylrest, einem $\text{C}_2\text{-C}_8$ Alkenylrest, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe, $-\text{CN}$, $-\text{COH}$, $-\text{COR}^{15}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^{15}$, $-\text{CONHR}^{15}$, und $-\text{CONR}^{15}\text{R}^{16}$, wobei R^{15} und R^{16} wie vorstehend definiert sind. Gegebenenfalls können zwei geeignete Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{15} und R^{16} z.B. durch Kondensation von darin enthaltenen funktionellen Gruppen oder Ersetzen eines oder mehrerer endständiger Atome durch Einfach- oder Doppelbindungen zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, bevorzugt 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der vorzugsweise aromatisch oder teilweise hydriert sein kann.

Bevorzugte Reste R^{15} und R^{16} sind ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, oder einem Alkylrest. Der Alkylrest weist 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome auf.

In den Formeln (V) und (VI) stellen R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkylrest, ein Halogenatom oder

-CN dar, oder jeweils zwei der Substituenten R^{11} bis R^{14} bilden zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5 bis 8-gliedrigen, bevorzugt 5- oder 6-gliedrigen Ring, der vorzugsweise aromatisch oder teilweise hydriert sein kann.

5

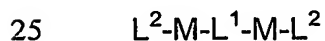
Bevorzugt als Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} sind Wasserstoffatome und Alkylreste. Ein Alkylrest weist 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome auf. Besonders bevorzugt ist dabei der Fall, dass zumindest R^{11} und R^{12} Wasserstoffatome darstellen, wobei R^{13} und R^{14} ebenfalls

10 Wasserstoffatome oder Alkylreste darstellen oder einen 6-gliedrigen aromatischen Ring bilden.

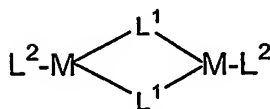
Besonders bevorzugte Liganden L^1 sind Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylsäure, Methacrylsäureester, Methacrylnitril, Benzochinon, 2-Methyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-p-benzochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon, Naphthochinon, Anthrachinon, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, Maleinsäure, Maleinsäureester, Fumarsäure, Fumarsäureester, Metallsalze der genannten Carbonsäuren oder Tetracyanoethen zur Anwendung.

20

Neben Komplexen der Formel (I) sind auch Dimere dieser Komplexe, die über eine zusätzliche Funktionalität des Liganden L^1 verknüpft sind, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie weisen die folgende Struktur (Ia) und (Ib) auf



(Ia)



(Ib)

30

wobei L^1 , L^2 und M unabhängig voneinander wie vorstehend definiert sind, mit der Maßgabe, dass der verbrückenden Rest L^1 in Formel (Ia) bzw. (Ib) so ausgewählt ist, dass er eine weitere Koordinationsstelle für ein Ni, Pt oder Pd-Atom aufweist, z.B. einen Carbonylsauerstoff oder eine weitere elektronenarme olefinische Doppelbindung. Das Dimer der Formel (Ib) scheint sich bevorzugt in kristallinen Formen auszubilden, während der Komplex der Formel (I) bevorzugt in Lösungen zu finden ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Katalysatorkomplexe durch Reaktion eines Carbens oder seiner Vorstufe mit geeigneten Nickel-, Palladium- oder Platin-Komplexen. Geeignete Komplexe sind solche, deren Liganden leicht durch Carbene verdrängt werden können, z.B. Olefinkomplexe wie $Ni(\text{Cyclooctadien})_2$, $Pd_2(\text{Diallylether})_3$, Alkin- oder Amin-Komplexe ($PdMe_2(N,N,N',N'\text{-Tetramethylethylendiamin})$). Als Edukte bevorzugt sind solche Komplexe, die (a) ein geeignetes elektronenarmes Olefin L^1 als Liganden an einem Nickel-, Palladium- oder Platinatom und (b) einen weiteren Liganden enthalten, der leicht durch ein Carben verdrängt werden kann. Beispiele für einen solchen Liganden, der bei der Synthese des Komplexes durch das Carben ersetzt wird, sind Cyclooctadien oder Norbornadien, so dass als Edukt- oder Precursorkomplex z.B. $(\text{Cyclooctadien})Pd(\text{Benzochinon})$ oder $(\text{Norbornadien})Pd(\text{Maleinsäureanhydrid})$ eingesetzt wird. Der Teil der Eduktkomplexe, der sich aus dem Zentralatom und dem Liganden mit elektronenarmer Doppelbindung zusammensetzt und der auch im erfindungsgemäßen Carbenkomplex noch vorhanden ist, wird im folgenden auch als Fragment $L^1\text{-M}$ bezeichnet. Als Vorstufen von Carbenen können beispielsweise die Imidazoliumsalze in Gegenwart von Basen eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch in situ aus einem geeigneten Precursor, wie oben beschrieben und dem Carbenliganden L^2 hergestellt werden. Dazu werden beide Komponenten dem Reaktandengemisch der zu katalysierenden Reaktion zugegeben. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch

nicht bevorzugt, da hier die eigentlich aktive Katalysatorspezies erst gebildet werden muss, d. h. der Katalysator muss präformiert werden, um eine maximale Aktivität zu erreichen. Da optimale Präformierungsbedingungen und optimale Reaktionsbedingungen für die Katalysereaktion häufig nicht identisch sind, wird das Katalysatormetall nicht immer optimal genutzt. Es ist daher vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Komplexe unter kontrollierten Bedingungen herzustellen und zu isolieren und sie erst anschließend als Katalysatoren zu verwenden. Dabei wird bevorzugt das Carben bei reduzierter Temperatur (z.B. bei einer Temperatur von -78 bis $+30^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei -10°C bis $+28^{\circ}\text{C}$) mit einer Lösung des Eduktkomplexes umgesetzt, der das Fragment $\text{L}^1\text{-M}$ enthält. Als Lösungsmittel eignet sich beispielsweise THF. Das entstehende Produkt kann beispielsweise durch Einengen der Lösung und Ausfällen isoliert werden. Es kann darüber hinaus mit gebräuchlichen Verfahren wie Waschen, Umkristallisieren oder Umfällen gereinigt werden.

Die neuen Komplexe werden erfindungsgemäß als Katalysatoren für organische Reaktionen eingesetzt. Typische, aber nicht einschränkende Beispiele für derartige katalytische Reaktionen sind Olefinierungen, Arylierungen, Alkylierungen, Ketonarylierungen, Aminierungen, Etherifizierungen, Thiolisierungen, Silylierungen, Carbonylierungen, Cyanierungen, Alkinylierungen von Aryl-X-Verbindungen, Vinyl-X-Verbindungen, wobei X eine Abgangsgruppe darstellt, beispielsweise ein Halogenid, ein Diazoniumsalz, Triflat, Trifluormethansulfonat, oder olefinischen Verbindungen, auch in Gegenwart von Nukleophilen. Weitere Beispiele geeigneter Reaktionen sind Hydrosilylierungen von Olefinen oder Alkinen oder Ketonen, Carbonylierungen von Olefinen, Di- und Oligomerisierungen von Olefinen, Telomerisationen von Dienen, Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien (z.B. Grignardreagenzien, Lithiumreagenzien, Zinkreagenzien, Zinnreagenzien etc.) und andere Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen. Insbesondere haben sich die erfindungsgemäß hergestellten Komplexe als Katalysatoren zur Herstellung von arylierten Olefinen (Heck-Reaktionen), Biarylen (Suzuki-Reaktionen), Carbonsäuren und

Aminen aus Aryl- oder Vinylhalogeniden oder anderen Aryl-X-Verbindungen, wie z.B. Aryldiazoniumsalzen, bewährt.

Beispielhaft zeigt sich die hohe Aktivität der erfindungsgemäßen Komplexe bei
5 der Aktivierung von kostengünstigen, jedoch reaktionsträgen Chloraromaten.

Im allgemeinen wird der erfindungsgemäße Katalysator direkt ohne weitere Ligandenzusätze verwendet. In diesem Fall werden bei der Herstellung des Katalysators vorteilhafterweise stöchiometrisch entsprechende Mengen von L^1 ,
10 L^2 und M eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich bei katalytischen Anwendungen einen, vorzugsweise geringen, Überschuss eines Liganden zum Übergangsmetall einzusetzen.

Generell ist es üblich, die erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgrund Ihrer
15 Aktivität in sehr niedrigen Übergangsmetallkonzentrationen (< 2 Mol-%) zu verwenden. Bevorzugt werden bei katalytischen Anwendungen Übergangsmetallkonzentrationen zwischen 1,5 und 0.0001 Mol-%, insbesondere zwischen 1 und 0,01 Mol%, Übergangsmetall eingesetzt.

20 Die neuen Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe sind thermisch sehr stabil. So können die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen bis über 250°C verwendet werden. Vorzugsweise werden die Katalysatoren bei Temperaturen von -20 bis 200 °C eingesetzt; in vielen Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von 30 bis 180 °C, bevorzugt 40 bis 160 °C, zu
25 arbeiten. Die Komplexe können ohne Verlust an Aktivität auch bei Druckreaktionen verwendet werden, wobei üblicherweise nur bis zu einem Druck von 100 bar gearbeitet wird, vorzugsweise jedoch im Bereich des Normaldrucks bis zu 60 bar. Besonders überraschend ist die Stabilität der erfindungsgemäßen Komplexen, da es sich bei den Metallkomplexen um
30 unterkoordinierte Spezies handelt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren können u. a. für die Herstellung von Arylolefinen, Dienen, Biarylen, Benzoessäurederivaten, Acrylsäurederivaten, Arylalkanen, Alkinen, Aminen, Ethern, Thioethern und Silylverbindungen eingesetzt werden. Die so hergestellten Verbindungen
5 können unter anderem eingesetzt werden als UV-Absorber, als Zwischenprodukte für Pharmazeutika und Agrochemikalien, als Ligandvorstufen für Metallocenkatalysatoren, als Riechstoffe, Wirkstoffe und Bausteine für Polymere.

10

Beispiele

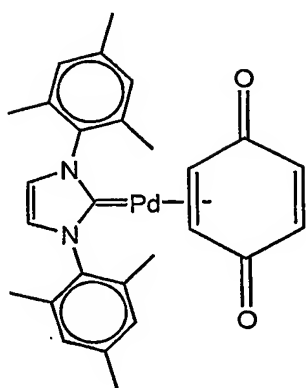
Allgemeine Vorschrift zur Synthese der erfindungsgemäßen Komplexe:

1 mmol eines Ni-, Pd- oder Pt-Komplexes mit Olefin-Fragment wird in 50 ml
15 absolutem THF suspendiert. Die Herstellung geeigneter Eduktkomplexe wird beispielsweise in M.Hiramatsu et al., J. Organomet. Chem. 246 (1983) 203 aufgezeigt, wo insbesondere die Synthese von (Cyclooktadien)Pd(Chinon)-Komplexen beschrieben ist.

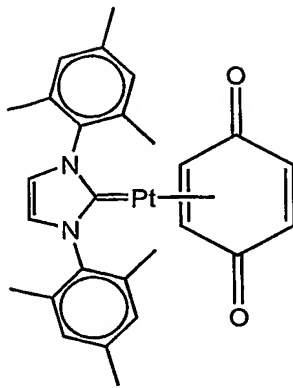
Es wird bei -78 °C langsam eine Lösung von 1 mmol Carben in 20 ml
20 absolutem THF zugetropft. Man läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2 Stunden nach. Die Lösung wird im Vakuum bis zu einem Volumen von ca. 2 ml eingeeengt und schließlich mit 25 ml absolutem Ether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Man erhält den entsprechenden Carben-Metall-
25 Olefin-Komplex in analysenreiner Form.

Unter entsprechender Anpassung dieser Vorschrift wurden folgende Komplexe hergestellt:

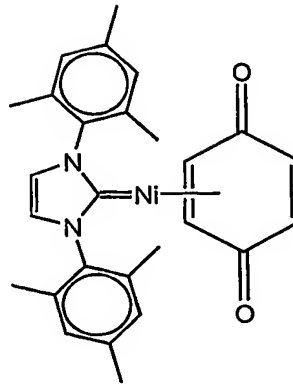
Beispiele 1 bis 14



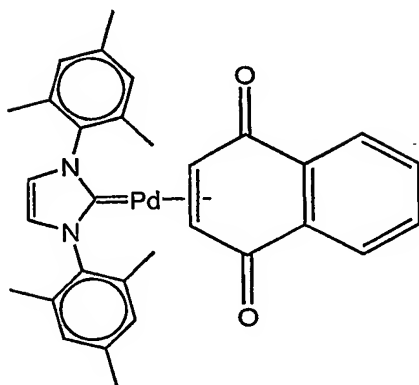
1



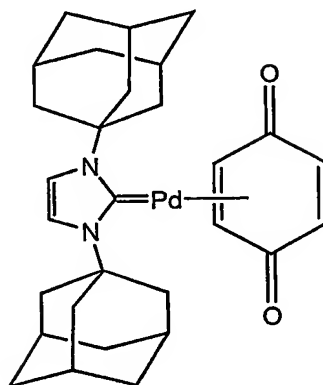
2



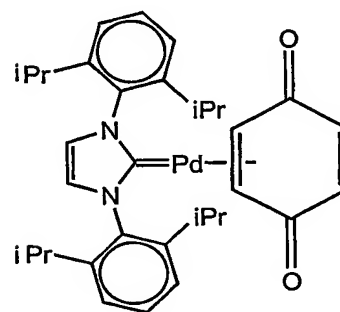
3



4

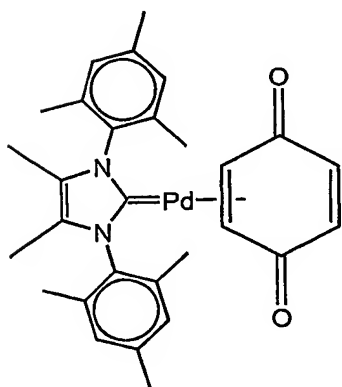


5

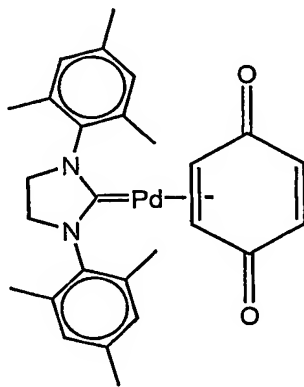


6

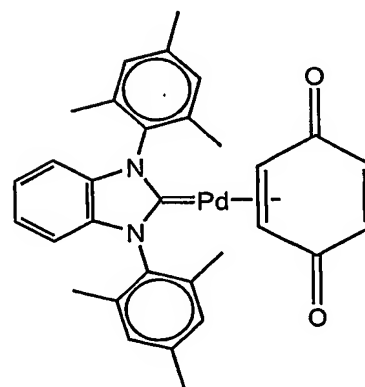
5



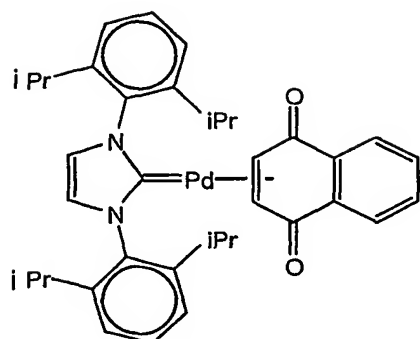
7



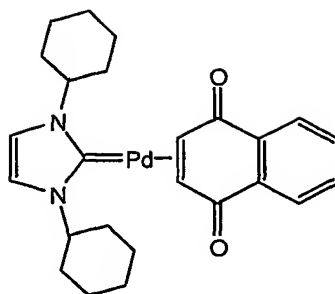
8



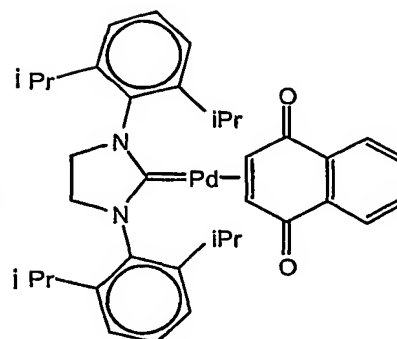
9



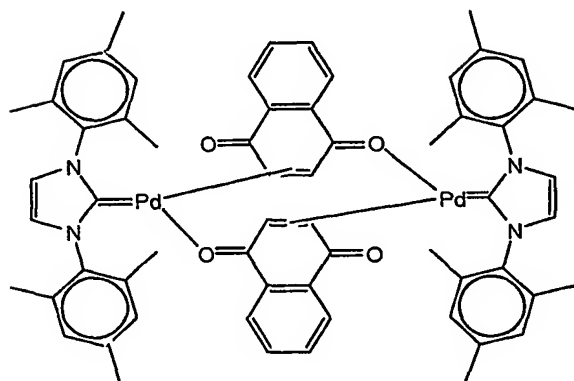
10



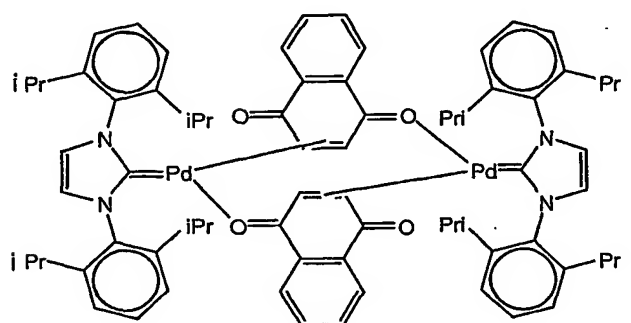
11



12



13



14

Synthese von (IMes)Pd(BQ) 1

(BQ)Pd(COD) (323 mg, 1.0 mmol) wurde unter einer Argonatmosphäre in THF (50 ml) suspendiert und in einem Aceton-Trockeneisbad auf -78°C gekühlt. 1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidene (304 mg, 1.0 mmol) gelöst in THF (20 ml) wurde langsam mit einer Spritze unter Rühren zugegeben. Das Rühren wurde bei -78°C für 2 h fortgesetzt. Das Aceton-Trockeneisbad ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die dunkelbraune Lösung wurde bei Raumtemperatur weiter 2 h lang gerührt. Die Lösung wurde gefiltert (D-4 Fritte) und unter Vakuum auf 5 ml eingedampft. Getrockneter Ether (20 ml) wurde langsam als Schicht zugegeben. Die dunkelbraunen feinen Kristalle, die sich

gebildet hatten, wurden abgetrennt und mit Ether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute = 440 mg, 85 %.

Analyse berechnet für $C_{27}H_{28}N_2O_2Pd$ (518.95): C, 62.49; H, 5.44; N, 5.39.

Gefunden: C, 62.75; H, 5.42; N, 5.30.

5

Synthese von (IMes)Pd(NQ) 4

(NQ)Pd(COD) (373 mg, 1.0 mmol) wurde unter Argonatmosphäre in THF (50 ml) suspendiert und in einem Aceton-Trockeneisbad auf $-78^{\circ}C$ gekühlt. 1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidene (304 mg, 1.0 mmol) gelöst in THF (20 ml) wurde
10 langsam mit einer Spritze unter Rühren zugegeben. Es bildet sich sofort eine rötliche Lösung. Die Lösung wurde bei $-78^{\circ}C$ für 2h gerührt. Das Aceton-Trockeneisbad ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die dunkelrote Lösung wurde bei Raumtemperatur weiter 2h lang gerührt. Die Lösung wurde gefiltert (D-4 Fritte) und unter Vakuum auf 5ml eingedampft.
15 Getrockneter Ether (25 ml) wurde langsam als Schicht zugegeben. Rote Kristalle, die sich gebildet hatten wurden langsam getrennt und mit Ether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute = 480 mg, 84 %.

Analyse berechnet für $C_{31}H_{30}N_2O_2Pd$ (569.01): C, 65.44; H, 5.31; N, 4.92.

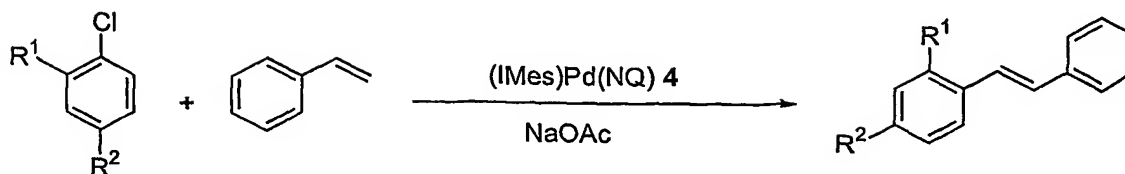
Gefunden: C, 65.79; H, 5.48; N, 4.80.

20

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion von Arylhalogeniden:

In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1.5 mmol Olefin, 1.2 mmol Base, eine
25 geeignete Menge des erfindungsgemäßen Komplexes (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 2 g einer ionischen Flüssigkeit bzw. 5 ml Dioxan gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 24 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Mischung wurde in Ether suspendiert,
30 und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

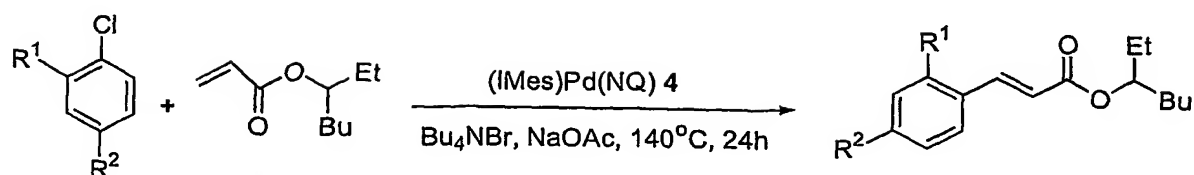
Beispiele 15 bis 31



„IMes“ bedeutet 1,3-Bis-(2,4,6-Trimethylphenyl)-imidazolin-yliden und „NQ“
 5 bedeutet Naphthochinon.

Nr.	R ¹	R ²	LM	Temp. (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
15	H	H	Bu ₄ NBr	140	71	62
16	H	H	Bu ₄ NBr	160	83	67
17	H	OCH ₃	Bu ₄ NBr	160	63	52
18	H	NO ₂	Bu ₄ NBr	140	100	88
19	H	Me	Bu ₄ NBr	160	65	62
20	H	CF ₃	Bu ₄ NBr	140	93	84
21	CN	H	Bu ₄ NBr	140	100	99
22	1.1. H	COCH ₃	Bu ₄ NBr	140	100	97
23	1.2. H	COCH ₃	Et ₄ NBr	140	100	95
24	1.3. H	COCH ₃	Dioxan	140	100	98
25	1.4. H	CF ₃	Dioxan	140	95	89
26	1.5. H	OCH ₃	Dioxan	160	65	59
27	1.6. F	H	Dioxan	160	87	82

LM = Lösungsmittel



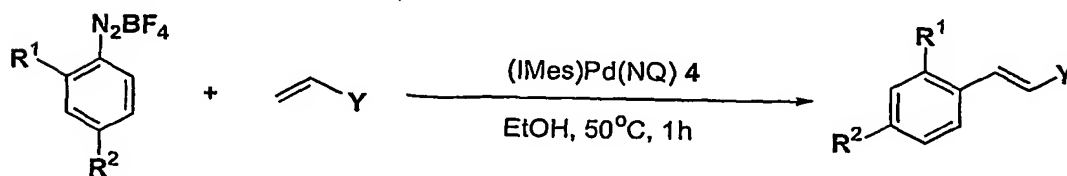
Nr.	R ¹	R ²	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
28	CN	H	100	99
29	H	NO ₂	100	98
30	H	COCH ₃	100	99
31	H	CF ₃	98	90

5

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion von Aryldiazoniumsalzen:

Unter einer Argon-Atmosphäre wurden 1 mmol Aryldiazoniumsalz, 1.5 mmol Olefin, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Ethanol gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde auf eine geeignete Temperatur erwärmt und anschließend bei Raumtemperatur mit Ether versetzt. Die Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

Beispiele 32 bis 36



Nr.	R ¹	R ²	1.7. Y	Ausbeute (%)
32	H	OMe	Ph	68
33	H	OMe	CO ₂ Et	90
34	H	OMe	CO ₂ CH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃	88
35	H	NEt ₂	CO ₂ CH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃	99
36	H	NO ₂	CO ₂ CH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃	96

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Suzuki-Reaktion von Arylhalogeniden:

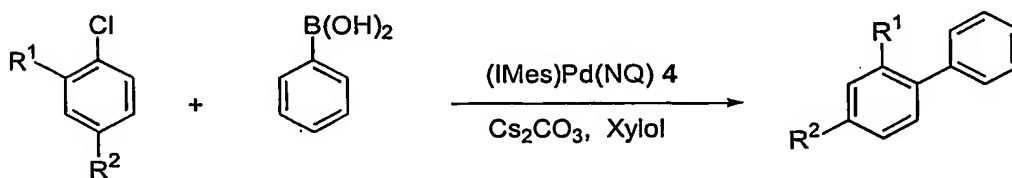
5

In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1.5 mmol Arylboronsäure, 1.5 mmol Base, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Xylol gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 20 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

15

Beispiele 37 bis 43

20



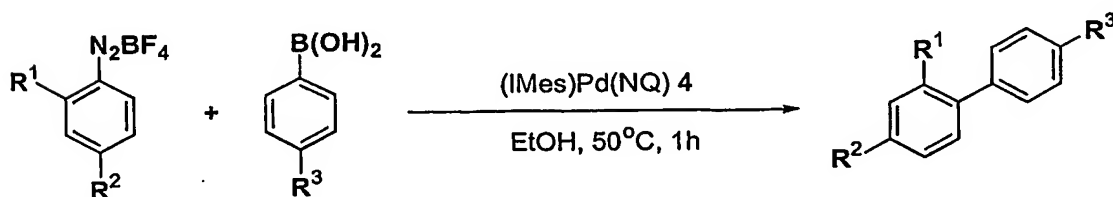
Nr.	R ¹	R ²	Temp (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
37	CN	H	100	100	98
38	H	NO ₂	100	100	87
39	H	COCH ₃	100	94	88
40	H	CF ₃	100	89	86
41	H	H	120	86	78
42	H	CH ₃	120	91	84
43	H	OCH ₃	120	73	69

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Suzuki-Reaktion von Aryldiazoniumsalzen:

- 5 Unter einer Argon-Atmosphäre wurden 1 mmol Aryldiazoniumsalz, 1.2 mmol Arylboronsäure, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Ethanol gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde auf eine geeignete Temperatur erwärmt und anschließend bei Raumtemperatur mit
- 10 Ether versetzt. Die Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

15

Beispiele 44 bis 48



Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute (%)
44	H	OMe	H	93
45	H	OMe	CF ₃	96
46	H	NEt ₂	H	95
47	H	NEt ₂	CH ₃	89
48	H	NO ₂	H	94

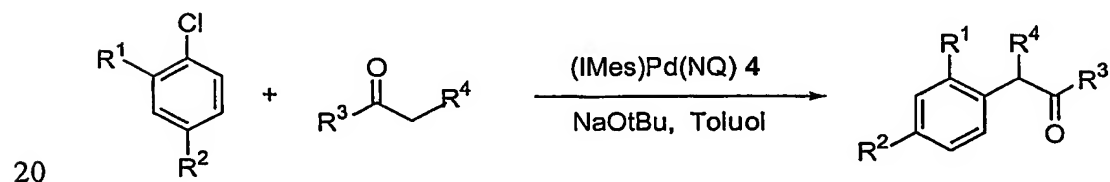
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Keton-Arylierung:

5

In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1 mmol Keton, 1.5 mmol Base, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Toluol gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 24 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

15

Beispiele 49 bis 54



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Temp. (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
49	H	H	Ph	H	120	100	86
50	H	H	Et	Me	120	100	91
51	H	Me	Ph	Ph	120	87	84
52	H	OMe	Ph	H	120	73	61
53	H	CF ₃	Ph	Ph	100	95	89
54	F	H	Et	Me	100	86	72

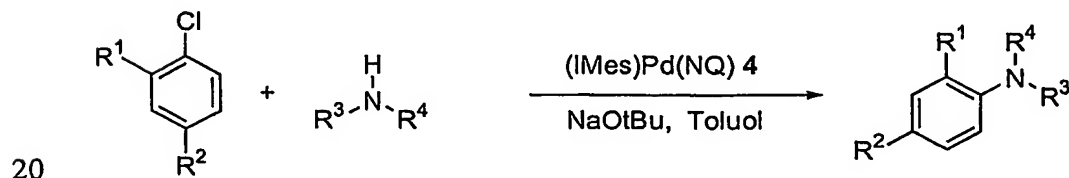
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Buchwald-Hartwig-Aminierung:

5

In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1.2 mmol Amin, 1.4 mmol Base, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Toluol gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbäd gehängt. Nach 24 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

15

Beispiele 55 bis 60

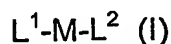


Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Temp. (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
55	H	COMe	Ph	H	100	93	81
56	H	H	c-(CH ₂) ₅		120	73	69
57	H	Me	Ph	Me	120	77	74
58	H	OMe	Mesityl	H	120	64	62
59	H	CF ₃	Bu	Bu	100	84	78
60	CN	H	Ph	H	100	100	89

Patentansprüche

1. Übergangsmetallkomplex der Formel (I)

5

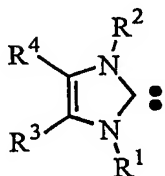


wobei

M für ein Nickel-, Palladium- oder Platinatom,

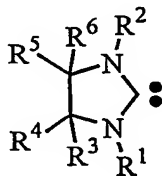
10 L^1 für einen Liganden mit mindestens einer elektronenarmen olefinischen Doppelbindung und

L^2 für einen monodentaten Carbenliganden der Formel (II) oder (III) steht,



15

(II)



(III)

in denen

die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen Alkylrest einschließlich eines Cycloalkylrestes, einen Arylrest oder Heteroarylrest darstellen, die
 20 gegebenenfalls substituiert sein können,
 und die Reste R^3 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoff- oder Halogenatom, $-NO_2$, $-CN$, $-COOH$, $-CHO$, $-SO_3H$, $-SO_2-(C_1-C_8)Alkyl$, $-SO-(C_1-C_8)Alkyl$, $-NH-(C_1-C_8)Alkyl$, $-N((C_1-C_8)Alkyl)_2$, $-NHCO-(C_1-C_4)Alkyl$, $-CF_3$, $-COO-(C_1-C_8)Alkyl$, $-CONH_2$, $-CO-(C_1-C_8)Alkyl$, $-NHCOH$,
 25 $-NHCOO-(C_1-C_4)Alkyl$, $-CO-Phenyl$, $-COO-Phenyl$, $-CH=CH-CO_2-(C_1-C_8)Alkyl$, $-CH=CHCO_2H$, $-PO(Phenyl)_2$, $-PO((C_1-C_8)Alkyl)_2$, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, oder einem gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, oder mindestens zwei der

Reste R^3 bis R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 4 bis 12gliedrigen Ring bilden.

2. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 1, wobei M für Pd steht

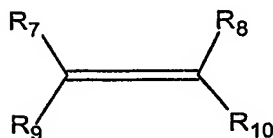
5

3. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 1 oder 2, wobei die elektronenarme olefinische Doppelbindung in L^1 mindestens einen elektronenziehenden Substituenten trägt, ausgewählt aus einer Cyanogruppe, einer Aldehydgruppe, einem Ketylrest, einer Carbonsäuregruppe, einem Carbonsäureesterrest, Carbonsäureamidrest, oder N-substituierten Carbonsäureamidrest.

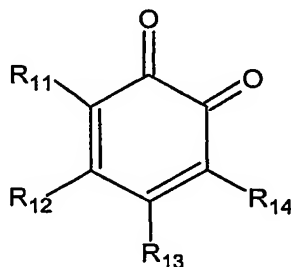
10

4. Übergangsmetallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei L^1 ausgewählt ist aus Verbindungen der Formeln (IV), (V) oder (VI)

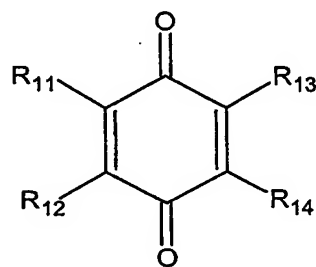
15



(IV)



(V)



(VI)

20 in denen

R^7 ausgewählt ist aus $-CN$, $-COH$, $-COR^{15}$, $-COOH$, $-COOR^{15}$, $-CONHR^{15}$, und $-CONR^{15}R^{16}$, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom einen C_1 - C_6 Alkylrest oder C_2 - C_6 Alkenylrest darstellen und

R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem C_1 - C_8 Alkylrest, einem C_2 - C_8 Alkenylrest, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe, $-CN$, $-COH$, $-COR^{15}$, $-COOH$, $-COOR^{15}$, $-CONHR^{15}$, und $-CONR^{15}R^{16}$, wobei R^{15} und R^{16} wie vorstehend definiert sind,

25

oder zwei geeignete Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{15} und R^{16} zusammen mit den Atomen, and die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem C_1 - C_8 Alkylrest, einem Halogenatom oder -CN, oder
5 jeweils zwei der Substituenten R^{11} bis R^{14} zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden.

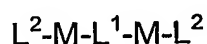
5. Übergangsmetallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei L^1 ausgewählt ist aus Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylsäure,
10 Methacrylsäureester, Methacrylnitril, Benzochinon, 2-Methyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-p-benzochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon, Naphthochinon, Anthrachinon, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, Maleinsäure, Maleinsäureester, Fumarsäure, Fumarsäureester, Metallsalze der genannten Carbonsäuren oder Tetracyanoethen.

15

6. Übergangsmetallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei L^2 ausgewählt ist aus 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-imidazolin-yliden, 1,3-
20 Bis-(o-tolyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-imidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-yliden..

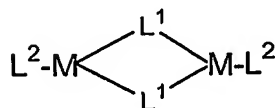
30

7. Übergangsmetallkomplex der folgenden Struktur (Ia) oder (Ib)



5

(Ia)



(Ib)

10 wobei L^1 , L^2 und M unabhängig voneinander wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert sind, mit der Maßgabe, dass der verbrückende Reste L^1 so ausgewählt ist, dass er eine weitere Koordinationsstelle für ein Ni, Pt oder Pd-Atom aufweist.

15 8. Verfahren zur Herstellung eines Übergangsmetallkomplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend das in Kontakt bringen des Liganden L^2 mit einem Metallkomplex, der das Fragment L^1-M sowie einen zusätzlichen Liganden enthält, der leicht durch den Liganden L^2 verdrängt werden kann, wobei L^1 , M, und L^2 wie in den Ansprüchen 1 bis 7 definiert sind.

20 9. Verwendung eines Übergangsmetallkomplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in der homogenen Katalyse einer organischen Reaktion.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die organische Reaktion ausgewählt ist aus Olefinierungen, Arylierungen, Alkylierungen, Ketonarylierungen, 25 Aminierungen, Etherifizierungen, Thiolisierungen, Silylierungen, Carbonylierungen, Cyanierungen oder Alkinylierungen von Aryl-X-Verbindungen, Vinyl-X-Verbindungen, wobei X eine Abgangsgruppe darstellt, oder von olefinischen Verbindungen, oder aus Hydrosilylierungen von Olefinen oder Alkinen oder Ketonen, Carbonylierungen von Olefinen, Di- und

Oligomerisierungen von Olefinen, Telomerisation von Dienen oder Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien und anderen Übergangsmetallkatalysierenden Kupplungsreaktionen.

5.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

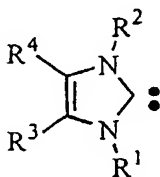
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/014550 A3

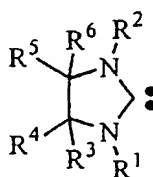
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 31/22**, C07F 15/00 (74) Anwalt: VOSSIUS & PARTNER; Siebertsrasse 4, 81675 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008780 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2003 (07.08.2003) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 36 079.0 7. August 2002 (07.08.2002) DE
103 08 905.5 28. Februar 2003 (28.02.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UMICORE AG & Co. KG [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARCH, Ralf [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Strasse 24, 63801 Kleinostheim (DE). BRIEL, Oliver [DE/DE]; Geleitstrasse 81, 63067 Offenbach (DE). KAYSER, Bernd [DE/DE]; Willigisstrasse 4, 63739 Aschaffenburg (DE). BELER, Matthias [DE/DE]; Kliffstrasse 11, 18211 Ostseebad Nienhagen (DE). SELVAKUMAR, Kumaravel [IN/IN]; 2015 Km Hosur Road, 561229 Electronic City B. Lore (IN). FRISCH, Anja [DE/DE]; Altschmiedstrasse 2, 18055 Rostock (DE). ZAPF, Alexander [DE/DE]; Stettiner Str. 2 a, 83024 Rosenheim (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 5. August 2004
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL NICKEL-CARBENE, PALLADIUM-CARBENE AND PLATINUM-CARBENE COMPLEXES, THEIR PRODUCTION AND USE IN CATALYTIC REACTIONS

(54) Bezeichnung: NEUE NICKEL-, PALLADIUM- UND PLATIN-CARBENKOMPLEXE, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG IN KATALYTISCHEN REAKTIONEN



(II)



(III)

(57) Abstract: The invention relates to novel monocarbene complexes of nickel, palladium or platinum containing electron-deficient olefin ligands, to their production and to the use thereof in the homogeneous catalysis of organic reactions (Formula II and Formula III).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue monocarbenkomplexe von Nickel, Palladium oder Platin mit elektronenarmen olefinliganden, ihre Herstellung sowie ihre verwendung in der homogenen Katalyse organischer Reaktionen.

WO 2004/014550 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J31/22 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MCGUINNESS, DAVID S. ET AL: "Zerovalent Palladium and Nickel Complexes of Heterocyclic Carbenes: Oxidative Addition of Organic Halides, Carbon-Carbon Coupling Processes, and the Heck Reaction" ORGANOMETALLICS (1999), 18(9), 1596-1605 , XP002260230 figure 1 figure 2	1-6,8-10
A	DE 100 62 577 A (OMG AG & CO KG) 11 July 2002 (2002-07-11) page 3, line 60 - line 65 page 6, line 1 -page 7, line 20 claim 7	1,2,6,7, 9,10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

11/03/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaes, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08780

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 703 269 A (HERRMANN WOLFGANG A ET AL) 30 December 1997 (1997-12-30) abstract claim 1; example 4	1-4, 6, 8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10062577	A	11-07-2002	DE 10062577 A1	11-07-2002
US 5703269	A	30-12-1997	DE 4447068 A1	04-07-1996
			AT 175182 T	15-01-1999
			AU 4070495 A	04-07-1996
			BR 9505990 A	23-12-1997
			CA 2165888 A1	30-06-1996
			CN 1132738 A , B	09-10-1996
			DE 59504687 D1	11-02-1999
			EP 0719758 A1	03-07-1996
			FI 956237 A	30-06-1996
			JP 2728867 B2	18-03-1998
			JP 8231438 A	10-09-1996
			PL 312032 A1	08-07-1996
			ZA 9510927 A	04-07-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J31/22 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MCGUINNESS, DAVID S. ET AL: "Zerovalent Palladium and Nickel Complexes of Heterocyclic Carbenes: Oxidative Addition of Organic Halides, Carbon-Carbon Coupling Processes, and the Heck Reaction" ORGANOMETALLICS (1999), 18(9), 1596-1605 , XP002260230 Abbildung 1 Abbildung 2	1-6,8-10
A	DE 100 62 577 A (OMG AG & CO KG) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Seite 3, Zeile 60 - Zeile 65 Seite 6, Zeile 1 -Seite 7, Zeile 20 Anspruch 7 --- -/-	1,2,6,7, 9,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

11/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaes, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 5 703 269 A (HERRMANN WOLFGANG A ET AL) 30. Dezember 1997 (1997-12-30) abstract Anspruch 1; Beispiel 4 -----	1-4, 6, 8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10062577	A	11-07-2002	DE	10062577 A1		11-07-2002
US 5703269	A	30-12-1997	DE	4447068 A1		04-07-1996
			AT	175182 T		15-01-1999
			AU	4070495 A		04-07-1996
			BR	9505990 A		23-12-1997
			CA	2165888 A1		30-06-1996
			CN	1132738 A , B		09-10-1996
			DE	59504687 D1		11-02-1999
			EP	0719758 A1		03-07-1996
			FI	956237 A		30-06-1996
			JP	2728867 B2		18-03-1998
			JP	8231438 A		10-09-1996
			PL	312032 A1		08-07-1996
			ZA	9510927 A		04-07-1996